

ELECTROCHEMICAL ELEMENT

Patent Number: JP7320720
Publication date: 1995-12-08
Inventor(s): TAKADA KAZUNORI; others: 02
Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
Requested Patent: ☐ JP7320720
Application Number: JP19940109627 19940524
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M4/02; H01M10/40
EC Classification:
Equivalents: JP3237394B2

Abstract

PURPOSE: To provide an electrochemical element capable of being operated by a large electric current by containing a lithium nitride metal compound and metal lithium respectively in at least one of paired electrodes so as to reduce interfacial impedance.

CONSTITUTION: An electrode material having a lithium ion conductive electrolyte interposed between a pair of electrode and including lithium nitride metal compound and metal lithium is contained in at least one of a pair of electrodes. Moreover, a lithium nitride transition metal compound is used as the lithium nitride metal compound. These materials are used to obtain a battery composed of the negative electrode 10, a nickel mesh 11 serving also as a current collecting body and for holding the negative electrode, a separator 12, a liquid electrolyte 13, the positive electrode 14, a high chromium stainless-steel mesh 15 serving also as another current collecting body and for retaining the positive electrode 14, cases 16, 17 and a gasket 18.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-320720

(43) 公開日 平成7年(1995)12月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02	B			
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平6-109627

(22) 出願日 平成6年(1994)5月24日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 高田 和典

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 新田 芳明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 近藤 繁雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

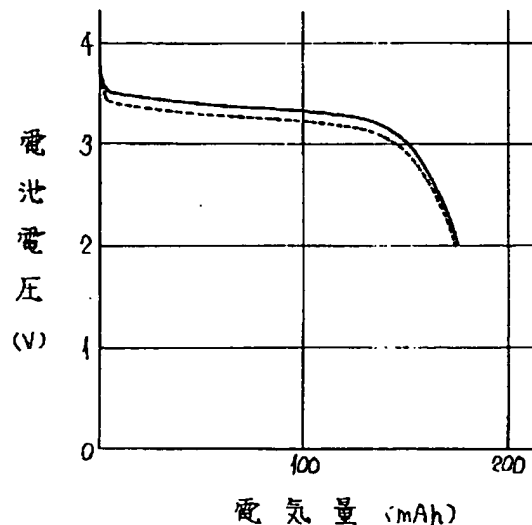
(74) 代理人 弁理士 小銀治 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 電気化学素子

(57) 【要約】

【目的】 急速充放電特性などの応答性に優れたリチウム二次電池、電気化学表示素子、電気二重層コンデンサ等の電気化学素子を提供する。

【構成】 少なくとも一対ある電極のうち、一方の電極の材料として、リチウムニトリド金属化合物と金属リチウムとの混合物を用いるものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも一対の電極と、前記電極間に配されたリチウムイオン伝導性電解質を有する電気化学素子であって、前記一対の電極の少なくとも一方が、リチウムニトリド金属化合物と金属リチウムを含むことを特徴とする電気化学素子。

【請求項2】リチウムニトリド金属化合物が、リチウムニトリド遷移金属化合物であることを特徴とする請求項1記載の電気化学素子。

【請求項3】リチウムニトリド金属化合物が、六方晶の結晶構造を有することを特徴とする請求項1記載の電気化学素子。

【請求項4】リチウムニトリド遷移金属化合物が、リチウム、窒素と、鉄、銅、ニッケル、コバルトより選ばれる少なくとも一種類以上の元素よりなることを特徴とする請求項2記載の電気化学素子。

【請求項5】電気化学素子が、リチウム二次電池であることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれかに記載の電気化学素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウムイオン伝導性電解質を有するリチウム二次電池をはじめとし、電気化学素子一般に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、リチウムイオンを伝導イオンとする電解質を用いた電気化学素子としては、リチウム電池、電気二重層コンデンサ、電気化学表示素子などがある。なかでも、再充電が可能なリチウム二次電池は、近年の携帯型電子機器の普及にともない、高電圧、高エネルギー密度を有する携帯型電子機器用の電源として、各方面で盛んにその開発研究が行われている。

【0003】リチウム電池用の負極活物質としては、これまで商品化されてきたものにおいては、金属リチウムが主に用いられてきたが、電池の充放電にともないデンドライトが生成して電池に内部短絡を生じる問題があり、最悪の場合には電池の発熱、さらには発火などが生じる危険性がある。この問題を取り除くために、金属リチウムに代わる電極材料として黒鉛材料の検討が行われている。

【0004】しかしながら、金属リチウムに代えて黒鉛材料をリチウム電池の負極材料として用いた場合には、

(1) 黒鉛材料の理論容量密度は370mAh/gであり、金属リチウムの理論容量密度の3860mAh/gに比べ小さく、さらに体積当たりの理論容量密度はさらに小さなものであることから、電池の容量密度が小さなものとなる。

【0005】(2) 電気化学的な酸化還元反応の生じる電位が金属リチウムに比べて貴な電位であることから、電池の作動電圧が若干低いものとなるなどの問題点も存

在する。

【0006】ヨーロッパ公開特許0281352号には、窒化リチウムと金属リチウムの混合体を負極材料としたリチウム電池が開示されている。その電極反応に関しては明らかではないが、充放電の繰り返しに対しても安定に動作し、またC.D. Desjardins等によるとその容量密度は金属リチウムに比べて遜色がない3400mAh/gの値を示し、また酸化還元電位も金属リチウムとほぼ同じ電位であると報告されている(Power Sources, vol.12, pp.489-498(1989))。

【0007】以上のことから、窒化リチウムと金属リチウムの混合体は、黒鉛材料を負極材料として用いた上記の問題を解決しうる負極材料となりうるものと考えられる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、窒化リチウムと金属リチウムの混合体を負極材料に用いた場合には、上記のC.D. Desjardins等の論文にも示されたように、電極/電解質界面の界面インピーダンスが高いものとなり、金属リチウムを電極とした場合に比べて大電流での作動特性に劣るという課題を有していた。

【0009】本発明は、以上の課題を解決し、リチウム二次電池用負極材料をはじめとする、リチウムイオン伝導性電解質を用いた電気化学素子において、界面インピーダンスを減らして、大きな電流で作動しうる電気化学素子を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】少なくとも一対の電極と、前記電極間に配されたリチウムイオン伝導性電解質を有する電気化学素子において、リチウムニトリド金属化合物と金属リチウムを含む電極材料を、前記一対の電極のうち少なくとも一方に含むように電気化学素子を構成する。

【0011】さらに、リチウムニトリド金属化合物としては、リチウムニトリド遷移金属化合物を用いるものであり、リチウムニトリド金属化合物としては、六方晶の結晶構造を有するものを用いる。

【0012】さらに、リチウムニトリド遷移金属化合物としては、リチウム、窒素と、鉄、銅、ニッケル、コバルトより選ばれる少なくとも一種類以上の元素よりなるものを用いるのが好ましく、電気化学素子の応用としてリチウム二次電池などを構成するものである。

【0013】

【作用】界面インピーダンスが高くなる原因としては、次のような機構が考えられる。

【0014】金属リチウムと窒化リチウムの混合物を電極活物質として用いた際の電極反応は、金属リチウム/電解質界面におけるリチウムの溶解析出反応とともに、窒化リチウムの酸化還元反応が考えられる。しかしながら後者の反応は、窒化リチウムが電子伝導を示さないた

め、電気化学反応を生じるために必要な電荷移動が窒化リチウム／電解質界面では生じず、電解質／金属リチウム／窒化リチウムの3相界面において生じる。このように窒化リチウム／電解質界面においては、電気化学反応が生じないことから電極反応面積は小さなものとなり、その結果界面インピーダンスが高くなるものと考えられる。

【0015】これに対して、リチウムニトリド金属化合物はバンド構造の変化により窒化リチウムとは異なり、電子伝導性を示す。特にリチウムニトリド金属化合物としてのリチウムニトリド遷移金属化合物は、下記の機構により高い電子伝導性を示す。

【0016】リチウムニトリド遷移金属化合物において、遷移金属元素は低次の酸化状態をとる。例えば、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_x\text{N}$ で表されるニトリドコバルト酸リチウムや $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{N}$ で表されるニトリド鉄酸リチウムにおいては、コバルトあるいは鉄は+1価の酸化状態をとる。また、 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{N}_z$ で表されるニトリドチタン酸リチウムにおいてチタンは+4価、 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{N}_z$ で表されるニトリド鉄酸リチウムにおいて鉄は+2価の原子価をとり、いずれも金属元素はd軌道に電子が存在する状態となっている。したがってこれらのリチウムニトリド遷移金属化合物においては、このd電子が電子伝導に寄与するため、これらのリチウムニトリド遷移金属化合物は電子伝導性を示す。

【0017】したがって、金属リチウムとリチウムニトリド金属化合物の混合物を電極材料として用いることで、電極反応はリチウムニトリド金属化合物／電解質界面の2相界面でも生じることとなり、その結果界面インピーダンスは低いものとなり、大きな電流を取り出すことができる電気化学素子が得られる。

【0018】このようなリチウムニトリド金属化合物は、 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x$ [Li_2N]、 $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x$ [Li_2N]、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_x$ [Li_2N]、 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x$ [Li_2N]などの窒化リチウムの六方晶の結晶構造において、リチウム原子がニッケル、鉄原子などの金属原子により置換された固溶体を形成するものと、 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{N}_z$ 、 Li_xVN_y 、 Li_xZnN_y などの蛍石型の超構造を有する化合物とに大別することができる。

【0019】これらのリチウムニトリド金属化合物において、固溶体を形成するものは、鉄、銅、ニッケル、コバルトの金属元素が+1価の低次の酸化状態をとり、電子伝導に寄与する電子密度が高いものとなる。したがって、これらの六方晶の結晶構造を有するリチウムニトリド金属化合物は、より高い電子伝導性を示し、電気化学素子の電極材料として用いた場合、電解質との界面インピーダンスが小さなものとなることから特に好ましく用いられる。

【0020】また以上の理由により、リチウムニトリド金属化合物としては、六方晶の結晶構造を有し、リチウ

ムと窒素と、鉄、銅、ニッケル、コバルトより選ばれる少なくとも一種の金属元素よりなるものが、特に好ましく用いられる。

【0021】さらに、電気化学素子としてのリチウム二次電池は、その作動時の酸化還元電気量が他の電気化学素子に比べて大きなものであることから、金属リチウムを電極材料として用いた場合にデンドライトの発生が生じやすく、また性能的にも高容量密度が期待されていることから高容量密度の電極材料を用いる必要があり、さらに大電流での作動特性も重要であるため、このようなリチウム二次電池の電極材料として用いた場合の効果は、特に大きなものとなる。

【0022】

【実施例】以下、本発明について実施例を用いて詳細に説明する。

【0023】（実施例1）本実施例においては、金属リチウムとリチウムニトリド金属化合物の混合物として、金属リチウムと $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{N}_z$ で表されるニトリド鉄酸リチウムの混合物を電極材料とし、その特性を評価した。

【0024】 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{N}_z$ で表されるニトリド鉄酸リチウムは、以下の方法で合成した。市販試薬特級の窒化リチウム (Li_3N) と金属鉄をモル比で混合し、この混合物を鉄製坩堝中にいれ、少量の水素を含む窒素気流中900℃で6時間焼成し、 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{N}_z$ で表されるニトリド鉄酸リチウムを得た。

【0025】次に、このようにして得たニトリド鉄酸リチウムを金属リチウム箔上に金属リチウムと窒素の比が9:1となるように、すなわち、 $\text{Li}:\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{N}_z$ の式量比が18:1となるように散布した。その後圧延ローラーで圧延を繰り返し、ニトリド鉄酸リチウムを金属リチウムに混練し、最終的に100μmの厚みに圧延し、本発明による電極材料を得た。

【0026】以上のようにして得た電極材料を、金属銅メッシュに充填して電極とし、その電極を用いて図1に示すような電気化学セルを構成し、その内部抵抗を複素インピーダンス法により測定した。

【0027】但し、図1において、1、2は上記で得た電極材料であり、3、4は集電体を兼ね電極を保持するための銅メッシュ、5は厚さ50μmのポリプロピレンのマイクロ多孔質膜からなるセパレータ、6はプロピレンカーボネート (PC) とジメトキシエタン (DME) を1:1の比率で混合した混合溶媒に6フッ化リチウムリン (LiPF_6) を1.0Mの濃度となるよう溶解した電解液、7、8はステンレス製のケースであり、ガスケット9を間に介在して封口した。

【0028】次に比較のために、以下の方法により金属リチウムと窒化リチウムの混合物である電極材料を得た。

【0029】金属リチウムと窒化リチウムの混合物は、金属リチウムと窒化リチウムをモル比で9:1に混合

し、上記と同様に圧延し電極材料とした。

【0030】このようにして得た電極材料を用いた以外は上記と同様の方法で、同様の電気化学セルを構成し、その内部抵抗を測定した。

【0031】このようにして測定した内部抵抗を、複素インピーダンス表示したものを図2に示す。なお図中、黒丸印●は本発明の実施例によるニトリド鉄酸リチウムと金属リチウムの複合体を電極材料として用いた電気化学セルを用いた測定結果、白三角印△は比較例による窒*

*化リチウムと金属リチウムの複合体を電極材料として用いた電気化学セルを用いた測定結果を表す。各々の測定結果において、半円弧は、電極/電解質界面における電荷移動抵抗に対応すると考えられる。この円弧の直径より求めた電荷移動抵抗の値を(表1)に示すが、この結果より本実施例による電極材料が、比較例による電極材料に比べて小さな電荷移動抵抗を示すことがわかった。

【0032】

【表1】

	電荷移動抵抗 (Ω/cm^2)
$\text{Li}_3\text{FeN}_2 + \text{Li}$ (本発明)	12
$\text{Li}_3\text{N} + \text{Li}$ (比較例)	19

【0033】以上のことから、本実施例によるとリチウムイオン導電性の電解質と組み合わせた場合、電荷移動抵抗が小さく、分極の小さな電極材料が得られることがわかった。

【0034】(実施例2) 本実施例においては、実施例1において得た電極材料を負極材料として用い、電気化学素子としてリチウム二次電池を構成した例について説明する。

【0035】リチウム二次電池の負極材料として実施例1で得た電極材料を、18mmφの径に打ち抜き、金属銅メッシュに充填した。

【0036】リチウム二次電池の正極活物質としては、コバルト酸リチウム(LiCoO_2)を用いた。正極活物質であるコバルト酸リチウムは、酸化コバルトと、炭酸リチウムを式量比で2:1の比となるように混合し、大気中700℃で焼成することで合成した。

【0037】このようにして得たコバルト酸リチウムに、上記と同様に導電材として繊維状黒鉛、結着材としてポリ4フッ化エチレン(PTFE)を混合して正極材料とした。この正極材料1000mgを18mmφの径のハイクロムステンレスメッシュに充填し、正極とした。

【0038】電解質とセパレータは、実施例1と同じものを用いた。これらの材料を用い、図3に示すような断面を持つリチウム電池を構成した。図3において、10は負極、11は集電体を兼ね負極を保持するためのニッケルメッシュ、12はセパレータ、13は電解液、14は正極、15は集電体を兼ね正極を保持するためのハイクロムステンレスメッシュ、16、17はステンレス製のケースであり、ガスケット18を間に介在して封口し、試験電池を作製した。

【0039】次に比較のために負極材料として実施例1で得た金属リチウムと窒化リチウムの混合物を用いた以外は同様の方法でリチウム二次電池を構成した。

【0040】このようにして得たリチウム二次電池を、

10mAの電流値、3V~4.2Vの電圧範囲で定電流充放電を行った。その結果得られた放電曲線を図4に示す。本実施例による金属リチウムとニトリド鉄酸リチウムの混合物を負極材料として用いた電池の方が、金属リチウムと窒化リチウムの混合物を負極材料として用いた電池に比べ高い放電電圧を示したことがわかる。

【0041】以上のことから、本実施例による負極材料を用いたリチウム二次電池が、大電流での作動が可能であることがわかった。

【0042】(実施例3) 本実施例においては、リチウムニトリド金属化合物として、実施例1、実施例2における Li_3FeN_2 で表されるニトリド鉄酸リチウムに代えて Li_3FeN_2 で表されるニトリド鉄酸リチウムを用い、実施例1と同様の電気化学セルを構成し、その内部インピーダンスを測定するとともに、実施例2と同様に電気化学素子としてリチウム二次電池を構成した例について説明を行う。 Li_3FeN_2 で表されるニトリド鉄酸リチウムは、以下の方法で合成した。

【0043】金属リチウムを鉄製坩堝中にいれ、窒素気流中900℃で加熱し溶融した。この温度で5時間加熱し、その後融液を水冷した鉄板上に流しだし、 Li_3FeN_2 で表されるニトリド鉄酸リチウムを合成した。

【0044】このようにして得たニトリド鉄酸リチウムを用いた以外は、実施例1と同様に電気化学セルを構成しその内部インピーダンスを測定するとともに、実施例2と同様にリチウム二次電池を構成した。

【0045】この電気化学セルを用いて内部インピーダンスを測定し、電荷移動抵抗を求めたところ、 $11\Omega/\text{cm}^2$ の値を示し、本実施例における電極材料は、実施例1中の比較例による電極材料よりも電荷移動抵抗の小さな電極となっていることがわかった。

【0046】また、上記で得たリチウム二次電池を用いて実施例2と同様の充放電試験を行ったところ、その放電電圧は実施例2中の比較例によるリチウム二次電池の放電電圧よりも高いものであった。

【0047】以上のことより、本実施例による電極材料を用いたリチウム二次電池は、大電流での作動が可能であることがわかった。

【0048】また電極界面のインピーダンスを減じ、大電流での作動が可能となる電気化学素子を得ることができるとわかった。

【0049】（実施例4）本実施例においては、リチウムニトリド金属化合物として、 $Li_{1-x}Co_xN$ で表されるニトリドコバルト酸リチウムを用い、実施例1と同様の電気化学セルを構成し、その内部インピーダンスを測定するとともに、実施例2と同様に電気化学素子としてリチウム二次電池を構成した例について説明を行う。

$Li_{1-x}Co_xN$ で表されるニトリドコバルト酸リチウムは、窒化リチウムと金属コバルトをモル比で5:3に混合し、窒素気流中500℃で加熱することにより得た。

【0050】このようにして得たニトリドコバルト酸リチウムを用いた以外は、実施例1と同様に電気化学セルを構成しその内部インピーダンスを測定するとともに、実施例2と同様にリチウム二次電池を構成した。

【0051】この電気化学セルを用いて内部インピーダンスを測定し、電荷移動抵抗を求めたところ、 $9\Omega/cm^2$ の値を示し、本発明における電極材料は、実施例1中の比較例による電極材料よりも電荷移動抵抗の小さな電極となっていることがわかった。

【0052】また、上記で得たリチウム二次電池を用いて実施例2と同様の充放電試験を行ったところ、その放電電圧は実施例2中の比較例によるリチウム二次電池の放電電圧よりも高いものであった。

【0053】以上のことより、本実施例による負極材料を用いたリチウム二次電池が、大電流での作動が可能であることがわかった。

【0054】また、本実施例によると電極界面のインピーダンスを減じ、大電流での作動が可能となる電気化学素子を得ることができるとわかった。

【0055】（実施例5）本実施例においては、実施例1において得た電極材料を負極材料として用い、電気化学素子としてリチウム二次電池を構成した例について説明を行う。

【0056】リチウム二次電池の負極材料として、実施例1で得た電極材料を18mmφの径に打ち抜き、金属銅メッシュに充填した。

【0057】リチウム二次電池の正極活物質としては、実施例2で用いたコバルト酸リチウム($LiCoO_2$)に代えて、二硫化チタン(TiS_2)を用いた。これに結着材としてPTFEを混合して正極材料とした。この正極材料1000mgを18mmφの径に打ち抜いてハイクロステンレスメッシュに充填し、正極とした。

【0058】電解質とセパレータは、実施例1と同じものをを用いた。これらの材料を用い、実施例2と同様の方

法で本発明によるリチウム電池を構成した。

【0059】次に比較のために、負極材料として実施例1の比較例で得た金属リチウムと窒化リチウムの混合物を用いた以外は同様の方法でリチウム二次電池を構成した。

【0060】このようにして得たリチウム二次電池を10mAの電流値、1.5V~3.0Vの電圧範囲で定電流放電を行った。その結果、本実施例による金属リチウムとニトリド鉄酸リチウムの混合物を負極材料として用いた電池の方が、金属リチウムと窒化リチウムの混合物を負極材料として用いた電池に比べ高い放電電圧を示した。

【0061】以上のことより、本実施例による負極材料を用いたリチウム二次電池が、大電流での作動が可能であることがわかった。

【0062】（実施例6）本実施例においては、リチウムニトリド金属化合物として、実施例4と同様にニトリドコバルト酸リチウムを、ただしその組成をさまざまに変化させたものを用い、実施例1と同様の電気化学セルを構成し、その内部インピーダンスを測定するとともに、実施例2と同様に電気化学素子としてリチウム二次電池を構成した例について説明を行う。

【0063】ニトリドコバルト酸リチウム二次電池としては、 $Li_{1-x}Co_xN$ ($x=0.25, 0.12$)で表されるものを実施例4と同様の方法で合成した。

【0064】このようにして得たニトリドコバルト酸リチウムを用いた以外は、実施例1と同様に電気化学セルを構成しその内部インピーダンスを測定するとともに、実施例2と同様にリチウム二次電池を構成した。

【0065】この電気化学セルを用いて内部インピーダンスを測定し、電荷移動抵抗を求めたところ、 $9\Omega/cm^2$ ($x=0.25$ のもの)、 $10\Omega/cm^2$ ($x=0.12$ のもの)の値を示し、本発明における電極材料は、実施例1中の比較例による電極材料よりも電荷移動抵抗の小さな電極となっていることがわかった。

【0066】また、上記で得たリチウム二次電池を用いて実施例2と同様の充放電試験を行ったところ、その放電電圧は実施例2中の比較例によるリチウム二次電池の放電電圧よりも高いものであった。

【0067】以上のことより、本実施例による負極材料を用いたリチウム二次電池が、大電流での作動が可能であることがわかった。

【0068】また、電極界面のインピーダンスも減じ、大電流での作動が可能となる電気化学素子を得ることができるとわかった。

【0069】（実施例7）本実施例においては、リチウムニトリド金属化合物として、 $Li_{1-x}Cu_xN$ で表されるニトリド銅酸リチウムを用い、実施例1と同様の電気化学セルを構成し、その内部インピーダンスを測定するとともに、実施例2と同様に電気化学素子としてリチ

10

20

30

40

50

ウム二次電池を構成した例について説明を行う。

【0070】 $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{N}$ で表されるニトリド銅酸リチウムは、窒化リチウムと金属銅をモル比で5:3に混合し、窒素気流中500℃で加熱することにより得た。

【0071】このようにして得たニトリド銅酸リチウムを用いた以外は、実施例1と同様に電気化学セルを構成しその内部インピーダンスを測定するとともに、実施例2と同様にリチウム二次電池を構成した。

【0072】この電気化学セルを用いて内部インピーダンスを測定し、電荷移動抵抗を求めたところ、 $10\Omega/\text{cm}^2$ の値を示し、本発明における電極材料は、実施例1中の比較例による電極材料よりも電荷移動抵抗の小さな電極となっていることがわかった。

【0073】また、上記で得たリチウム二次電池を用いて実施例2と同様の充放電試験を行ったところ、その放電電圧は実施例2中の比較例によるリチウム二次電池の放電電圧よりも高いものであった。

【0074】以上のことより、本実施例による負極材料を用いたリチウム二次電池は、大電流での作動が可能であることがわかった。

【0075】さらに、本実施例によると電極界面のインピーダンスを減じ、大電流での作動が可能となる電気化学素子を得ることができることがわかった。

【0076】(実施例8) 本実施例においては、リチウムニトリド金属化合物として、 Li_xMnN_y で表されるニトリドマンガ酸リチウムを用い、実施例1と同様の電気化学セルを構成し、その内部インピーダンスを測定するとともに、実施例2と同様に電気化学素子としてリチウム二次電池を構成した例について説明を行う。

【0077】ニトリドマンガ酸リチウムは、実施例4と同様の方法で合成した。このようにして得たニトリドマンガ酸リチウムを用いた以外は、実施例1と同様に電気化学セルを構成しその内部インピーダンスを測定するとともに、実施例2と同様にリチウム二次電池を構成した。

【0078】この電気化学セルを用いて内部インピーダンスを測定し、電荷移動抵抗を求めたところ、 $14\Omega/\text{cm}^2$ の値を示し、本実施例における電極材料は、実施例1中の比較例による電極材料よりも電荷移動抵抗の小さな電極となっていることがわかった。

【0079】また、上記で得たリチウム二次電池を用いて実施例2と同様の充放電試験を行ったところ、その放電電圧は実施例2中の比較例によるリチウム二次電池の放電電圧よりも高いものであった。

【0080】以上のことより、本発明による負極材料を用いたリチウム二次電池は、大電流での作動が可能であり、電極界面のインピーダンスを減じ、大電流での作動が可能となる電気化学素子を得ることができることがわかった。

【0081】(実施例9) 本実施例においては、リチウムニトリド金属化合物として、 Li_xMnN_y で表されるニトリドマンガ酸リチウムを用い、実施例1と同様の電気化学セルを構成し、その内部インピーダンスを測定するとともに、実施例2と同様に電気化学素子としてリチウム二次電池を構成した例について説明を行う。

【0082】ニトリドマンガ酸リチウムは、実施例4と同様の方法で合成した。このようにして得たニトリドマンガ酸リチウムを用いた以外は、実施例1と同様に電気化学セルを構成しその内部インピーダンスを測定するとともに、実施例2と同様にリチウム二次電池を構成した。

【0083】この電気化学セルを用いて内部インピーダンスを測定し、電荷移動抵抗を求めたところ、 $14\Omega/\text{cm}^2$ の値を示し、実施例における電極材料は、実施例1中の比較例による電極材料よりも電荷移動抵抗の小さな電極となっていることがわかった。

【0084】また、上記で得たリチウム二次電池を用いて実施例2と同様の充放電試験を行ったところ、その放電電圧は実施例2中の比較例によるリチウム二次電池の放電電圧よりも高いものであった。

【0085】以上のことより、本実施例による負極材料を用いたリチウム二次電池は、大電流での作動が可能、電極界面のインピーダンスを減じ、大電流での作動が可能となることがわかった。

【0086】(実施例10) 本実施例においては、リチウムニトリド金属化合物として、 Li_xMnN_y で表されるニトリドマンガ酸リチウムを用い、実施例1と同様の電気化学セルを構成し、その内部インピーダンスを測定するとともに、実施例2と同様に電気化学素子としてリチウム二次電池を構成した例について説明を行う。

【0087】ニトリドマンガ酸リチウムは、実施例4と同様の方法で合成した。このようにして得たニトリドマンガ酸リチウムを用いた以外は、実施例1と同様に電気化学セルを構成しその内部インピーダンスを測定するとともに、実施例2と同様にリチウム二次電池を構成した。

【0088】この電気化学セルを用いて内部インピーダンスを測定し、電荷移動抵抗を求めたところ、 $16\Omega/\text{cm}^2$ の値を示し、本実施例における電極材料は、実施例1中の比較例による電極材料よりも電荷移動抵抗の小さな電極となっていることがわかった。

【0089】また、上記で得たリチウム二次電池を用いて実施例2と同様の充放電試験を行ったところ、その放電電圧は実施例2中の比較例によるリチウム二次電池の放電電圧よりも高いものであった。

【0090】以上のことより、本実施例による負極材料を用いたリチウム二次電池は、大電流での作動が可能で、電極界面のインピーダンスを減じ、大電流での作動が可能となることがわかった。

【0091】（実施例11）本実施例においては、リチウムニトリド金属化合物として、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{N}_z$ で表されるニトリドニッケル酸リチウムを用い、実施例1と同様の電気化学セルを構成し、その内部インピーダンスを測定するとともに、実施例2と同様に電気化学素子としてリチウム二次電池を構成した例について説明を行う。ニトリドニッケル酸リチウムは、実施例4と同様の方法で合成した。

【0092】このようにして得たニトリドニッケル酸リチウムを用いた以外は、実施例1と同様に電気化学セルを構成しその内部インピーダンスを測定するとともに、実施例2と同様にリチウム二次電池を構成した。

【0093】この電気化学セルを用いて内部インピーダンスを測定し、電荷移動抵抗を求めたところ、 $10\Omega/\text{cm}^2$ の値を示し、本実施例における電極材料は、実施例1中の比較例による電極材料よりも電荷移動抵抗の小さな電極となっていることがわかった。

【0094】また、上記で得たリチウム二次電池を用いて実施例2と同様の充放電試験を行ったところ、その放電電圧は実施例2中の比較例によるリチウム二次電池の放電電圧よりも高いものであった。

【0095】以上のことより、本実施例による負極材料を用いたリチウム二次電池は、大電流での作動が可能、電極界面のインピーダンスを減じ、大電流での作動が可能となることがわかった。

【0096】（実施例12）本実施例においては、リチウムニトリド金属化合物として、 $\text{Li}_x\text{Sr}_y\text{Ni}_z\text{N}_w$ で表されるニトリドストロンチウムニッケル酸リチウムを用い、実施例1と同様の電気化学セルを構成し、その内部インピーダンスを測定するとともに、実施例2と同様に電気化学素子としてリチウム二次電池を構成した例について説明を行う。

【0097】ニトリドストロンチウムニッケル酸リチウムは、実施例4と同様の方法で合成した。

【0098】このようにして得たニトリドストロンチウムニッケル酸リチウムを用いた以外は、実施例1と同様に電気化学セルを構成しその内部インピーダンスを測定するとともに、実施例2と同様にリチウム二次電池を構成した。

【0099】この電気化学セルを用いて内部インピーダンスを測定し、電荷移動抵抗を求めたところ、 $14\Omega/\text{cm}^2$ の値を示し、本実施例における電極材料は、実施例1中の比較例による電極材料よりも電荷移動抵抗の小さな電極となっていることがわかった。

【0100】また、上記で得たリチウム二次電池を用いて実施例2と同様の充放電試験を行ったところ、その放電電圧は実施例2中の比較例によるリチウム二次電池の放電電圧よりも高いものであった。

【0101】このことより、本実施例による負極材料を用いたリチウム二次電池は、やはり大電流での作動が可

能で、電極界面のインピーダンスも減少し、大電流での作動が可能となることがわかった。

【0102】（実施例13）本実施例においては、リチウムニトリド金属化合物として、 $\text{Li}_x\text{Cr}_y\text{N}_z$ で表されるニトリドクロム酸リチウムを用い、実施例1と同様の電気化学セルを構成し、その内部インピーダンスを測定するとともに、実施例2と同様に電気化学素子としてリチウム二次電池を構成した例について説明を行う。

【0103】ニトリドクロム酸リチウムは、実施例4と同様の方法で合成した。このようにして得たニトリドクロム酸リチウムを用いた以外は、実施例1と同様に電気化学セルを構成しその内部インピーダンスを測定するとともに、実施例2と同様にリチウム二次電池を構成した。

【0104】この電気化学セルを用いて内部インピーダンスを測定し、電荷移動抵抗を求めたところ、 $13\Omega/\text{cm}^2$ の値を示し、本実施例における電極材料は、実施例1中の比較例による電極材料よりも電荷移動抵抗の小さな電極となっていることがわかった。

【0105】また、上記で得たリチウム二次電池を用いて実施例2と同様の充放電試験を行ったところ、その放電電圧は実施例2中の比較例によるリチウム二次電池の放電電圧よりも高いものであった。

【0106】以上のことより、本実施例による負極材料を用いたリチウム二次電池は、大電流での作動が可能で、電極界面のインピーダンスを減じ、大電流での作動が可能となることがわかった。

【0107】（実施例14）本実施例においては、リチウムニトリド金属化合物として、 Li_xVN_y で表されるニトリドバナジン酸リチウムを用い、実施例1と同様の電気化学セルを構成し、その内部インピーダンスを測定するとともに、実施例2と同様に電気化学素子としてリチウム二次電池を構成した例について説明を行う。

【0108】ニトリドバナジン酸リチウムは、実施例4と同様の方法で合成した。このようにして得たニトリドバナジン酸リチウムを用いた以外は、実施例1と同様に電気化学セルを構成しその内部インピーダンスを測定するとともに、実施例2と同様にリチウム二次電池を構成した。

【0109】この電気化学セルを用いて内部インピーダンスを測定し、電荷移動抵抗を求めたところ、 $15\Omega/\text{cm}^2$ の値を示し、本実施例における電極材料は、実施例1中の比較例による電極材料よりも電荷移動抵抗の小さな電極となっていることがわかった。

【0110】また、上記で得たリチウム二次電池を用いて実施例2と同様の充放電試験を行ったところ、その放電電圧は実施例2中の比較例によるリチウム二次電池の放電電圧よりも高いものであった。

【0111】以上のことより、本実施例による負極材料を用いたリチウム二次電池は、大電流での作動が可能で

あり、さらに電極界面のインピーダンスを減じ、大電流での作動が可能となることがわかった。

【0112】(実施例15) 本実施例においては、リチウムニトリド金属化合物として、 Li_3MoN_4 で表されるニトリドモリブデン酸リチウムを用い、実施例1と同様の電気化学セルを構成し、その内部インピーダンスを測定するとともに、実施例2と同様に電気化学素子としてリチウム二次電池を構成した例について説明を行う。

【0113】ニトリドモリブデン酸リチウムは、実施例4と同様の方法で合成した。このようにして得たニトリドモリブデン酸リチウムを用いた以外は、実施例1と同様に電気化学セルを構成しその内部インピーダンスを測定するとともに、実施例2と同様にリチウム二次電池を構成した。

【0114】この電気化学セルを用いて内部インピーダンスを測定し、電荷移動抵抗を求めたところ、 $14\Omega/\text{cm}^2$ の値を示し、本実施例における電極材料は、実施例1中の比較例による電極材料よりも電荷移動抵抗の小さな電極となっていることがわかった。

【0115】また、上記で得たリチウム二次電池を用いて実施例2と同様の充放電試験を行ったところ、その放電電圧は実施例2中の比較例によるリチウム二次電池の放電電圧よりも高いものであった。

【0116】以上のことより、本実施例による負極材料を用いたリチウム二次電池は、大電流での作動が可能であることがわかった。

【0117】また、電極界面のインピーダンスを減じ、大電流での作動が可能となる電気化学素子を得ることができることがわかった。

【0118】(実施例16) 本実施例においては、実施例4と同様にリチウムニトリド金属化合物として、ニトリドコバルト酸リチウムを負極材料として用い、電解質としてはリチウムイオン導電性固体電解質を用いて、電気化学素子として全固体リチウム二次電池を構成した例について説明を行う。

【0119】電解質としては、以下の方法で合成した非晶質リチウムイオン導電性固体電解質を用いた。 Li_2S と SiS_2 を式量比で3:2に混合し、Ar気流中で熔融した。この融液を液体窒素中に注ぎ込んで急冷し、 $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{SiS}_2$ で表される非晶質リチウムイオン導電性固体電解質を合成した。

【0120】ニトリドコバルト酸リチウムとしては、実施例4と同様の方法で得たものを用い、同じく実施例1と同様の方法で金属リチウムとの複合体を得た。

【0121】このようにして得たニトリドコバルト酸リチウムと金属リチウムの複合体に、導電材として繊維状黒鉛を5wt%混合し、さらに上記で得た固体電解質50wt%を加え、全固体リチウム二次電池の負極材料とした。

【0122】リチウム二次電池の正極材料としては二硫

化チタンを用いた。これはまず、二硫化チタンをシクロヘキサンで希釈したn-ブチルリチウム中に少量ずつ浸漬し、二硫化チタンの結晶層間に Li^+ イオンをインターカレートし、 LiTiS_2 で表される化合物を合成した。その後この化合物をシクロヘキサンで洗浄し、減圧下で乾燥した。この LiTiS_2 と固体電解質を重量比で1:1に混合し、全固体リチウム二次電池の正極材料とした。

【0123】これらの正極、負極、電解質を用い、図5に示す断面構造をもつ全固体リチウム二次電池を構成した。但し、図5において、19は正極、20は固体電解質層、21は負極であり、リード端子22、23をカーボンペースト24により接着の後、全体をエポキシ樹脂25により封止した。

【0124】比較のために、実施例1の比較例で得た窒化リチウムと金属リチウムの複合体を負極材料として用いた以外は、上記と同様の方法で全固体リチウム二次電池を構成した。

【0125】このようにして得た全固体リチウム二次電池を3.0V~1.5Vの電圧範囲で100 μA の電流値で定電流充放電を行った。この結果得られた1サイクル目の放電曲線を図6に示す。なお、図6中、実線は負極材料としてニトリドコバルト酸リチウムと金属リチウムの複合体を用いたもの、破線は負極材料として窒化リチウムと金属リチウムの複合体を用いたものの放電曲線を示す。この結果より、本実施例による負極材料としてニトリドコバルト酸リチウムと金属リチウムの混合体を用いたものの方が、放電電圧が高く、大電流での作動が可能となっていることがわかる。

【0126】以上のことより、本実施例によると大電流での作動が可能な全固体リチウム二次電池が得られることがわかった。

【0127】(実施例17) 本実施例においては、リチウムニトリド金属化合物と金属リチウムの複合体として、実施例1で用いた Li_3FeN_2 で表されるニトリド鉄酸リチウムと金属リチウムの複合体を電極材料として用い、電気化学素子として電気化学表示素子を構成した例について説明を行う。

【0128】本実施例により構成した電気化学表示素子の断面図を図7に示す。表示極としては、酸化タングステンを用いた。これはガラス基板26上に透明電極としてITO層27を、さらに酸化タングステン層28をそれぞれ電子ビーム蒸着法により順次形成した。

【0129】一方、リード端子29をガラス半田30で取り付けガラスケース31中に、実施例1で得たニトリド鉄酸リチウムと金属リチウムの複合体よりなる電極材料を用いた対極32を入れ、光反射板として多孔性セラミック板33、電解質34としてプロピレンカーボネートに1Mの LiClO_4 を溶解させたものを充填し、紫外線硬化樹脂35で封止した。

【0130】比較のために、ニトリド鉄酸リチウムと金属リチウムの複合体に代えて、実施例1の比較例で得た窒化リチウムと金属リチウムの複合体を対極の電極材料として用いた以外は上記と同様の方法で、電気化学表示素子を構成した。

【0131】このようにして得た電気化学表示素子の作動特性として、発色の応答性について検討を行った。図8に評価に用いた測定系の原理図を示す。図8中、36は電気化学表示素子で、定電圧電源37により作動する。電気化学表示素子の応答特性を測定するための光学系として38のHe-Neレーザー光源を用い、この光源より発せられた光は電気化学表示素子の表示部により反射され、光ダイオード39に入射する。反射光の強度はこの光ダイオードにより検出され、信号増幅器40を介して、波形記憶装置41に定電圧電源のモニター出力とともに記録される。

【0132】ここで、この電気化学表示素子は、発色時には赤い光が吸収されるため青色を呈する。したがって、記録された光の吸収は電気化学表示素子の発色度合いを表すものといえる。すなわち、光ダイオードに入射する光強度の減少が、電気化学表示素子の発色が生じていることに対応する。

【0133】上記の測定系を用い、定電圧電源により電気化学表示素子に1.5Vの電圧を印加した際の反射光強度の時間変化を図9に示す。なお、図9中において、縦軸は電圧印加前の反射光強度に対する電圧の印加後の反射光強度の比(I/I_0)を示し、また実線は本実施例による負極材料としてニトリド鉄酸リチウムと金属リチウムの複合体を用いた電気化学表示素子を用いた際の結果、破線は比較例である負極材料に窒化リチウムと金属リチウムの複合体を用いたものの結果である。この結果より、反射光強度の減少は、対極として本実施例によるニトリド鉄酸リチウムと金属リチウムとの複合体を用いたものの方が速やかだった。

【0134】以上のことより、本実施例によると応答性に優れた電気化学表示素子が得られることがわかった。

【0135】(実施例18)本実施例においては、電気化学素子として有極性の電気二重層コンデンサを構成した例について説明を行う。

【0136】非分極性電極に用いられる電極材料としては、実施例4で用いた金属リチウムとニトリドコバルト酸リチウムの複合体を用いた。この電極材料を100 μ mの厚みに圧延し、18mm ϕ の径に打ち抜いてハイクロムステンレスメッシュに充填し、非分極性電極とした。

【0137】分極性電極には、高表面積の炭素材料を用いた。高表面積の炭素材料に結着材としてPTFEを3wt%加えて混練後、1mmの厚さに圧延し、同様に18mm ϕ の径に打ち抜いてハイクロムステンレスメッシュに充填し、分極性電極とした。

【0138】上記で得た非分極性電極ならびに分極性電極を用い、本実施例により構成した電気二重層コンデンサの断面図を図10に示す。

【0139】図10において、42は非分極性電極、43は集電体を兼ね非分極性電極を保持するためのハイクロムステンレスメッシュ、44は厚さ100 μ mのセパレータ、45は電解液、46は分極性電極、47は集電体を兼ね分極性電極を保持するためのハイクロムステンレスメッシュ、48、49はステンレス製のケースであり、ガスケット50を間に介して封口し、電気二重層コンデンサを作製した。

【0140】比較例として、非分極性電極として実施例1の比較例で得た金属リチウムと窒化リチウムの複合体を非分極性電極材料として用いた以外は、上記と同様の方法で電気二重層コンデンサを作製した。

【0141】これらの電気二重層コンデンサを用い、定電圧パルスによる急速充電特性を調べた。電気二重層コンデンサに与えた定電圧パルスは、3.0Vの電圧で、パルス幅1msecとし、電圧印加後のコンデンサの電圧を高インピーダンス電圧計により測定した。

【0142】その結果、非分極性電極材料として本実施例による金属リチウムとニトリドコバルト酸リチウムを用いたものでは、充電後の端子電圧は2.6Vを示したのに対し、比較例による電気二重層コンデンサでは、充電後の端子電圧は2.3Vであった。

【0143】以上のことより、本実施例により得られた電気二重層コンデンサが、急速充電特性に優れたものであることがわかった。

【0144】なお、以上の実施例においては、リチウムニトリド金属化合物を形成する金属元素としてFe、Mn等についてのみ説明を行ったが、実施例には挙げなかったW、Nb等を金属元素としたリチウムニトリド金属化合物、また4元素以上の多元系ニトリド遷移金属酸リチウムを用いた場合も同様の効果が得られることはいうまでもなく、本発明はリチウムニトリド金属化合物を形成する金属として実施例に挙げたものに限定されるものではない。

【0145】また、以上の実施例においては、リチウムニトリド金属化合物を用いた電気化学素子として、リチウム二次電池、全固体リチウム二次電池、電気化学表示素子、電気二重層コンデンサについてのみ説明を行い、また電気化学素子に用いられる電解質としても有機溶媒電解質、あるいは硫化物ガラス固体電解質を用いたものについて説明を行ったが、そのほか電気化学素子としては化学センサなどの他の電気化学素子を構成した場合も、また電解質として高分子固体電解質などリチウムイオンを可動イオンとする他の電解質を用いた場合も同様の効果が得られることはいうまでもなく、本発明は電気化学素子、あるいは電解質として上記の実施例に挙げたものに限定されるものではない。

【0146】

【発明の効果】以上のように、少なくとも一対の電極と、この電極間に配されたリチウムイオン伝導性電解質を有する電気化学素子において、リチウムニトリド金属化合物と金属リチウムを含む電極材料を前記一対の電極のうちの少なくとも一方に用いることで、大電流での作動が可能で、応答速度に優れた電気化学素子を得ることができた。

【0147】さらに、リチウムニトリド金属化合物としては、リチウムニトリド遷移金属化合物を用いること
10
で、大電流での作動が可能で応答速度に優れた電気化学素子を得ることができた。

【0148】また、リチウムニトリド金属化合物としては、六方晶の結晶構造を有するものを用いることができ、さらに、リチウムニトリド金属化合物の構成元素としては、リチウム、窒素と、鉄、銅、ニッケル、コバルトより選ばれる少なくとも一種以上元素よりなるものを用いることで、大電流での作動が可能で応答速度に優れた電気化学素子を得ることができた。

【0149】また、電気化学素子としては、リチウム二
20
次電池を構成することで、大電流での作動が可能にできた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例における電気化学セルの断面図

【図2】本発明の一実施例ならびに比較例による電気化学セルの複素インピーダンス図

【図3】本発明の一実施例におけるリチウム二次電池の断面図

【図4】本発明の一実施例におけるリチウム二次電池の
30
充放電曲線図

【図5】本発明の一実施例における全固体リチウム二次電池の断面図

【図6】本発明の一実施例における全固体リチウム二次電池の放電曲線図

【図7】本発明の一実施例における電気化学表示素子の断面図

【図8】本発明の一実施例における測定装置の原理図

【図9】本発明の一実施例における電気化学表示素子の応答特性を示した図

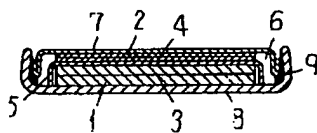
【図10】本発明の一実施例における電気二重層コンデンサの断面図

【符号の説明】

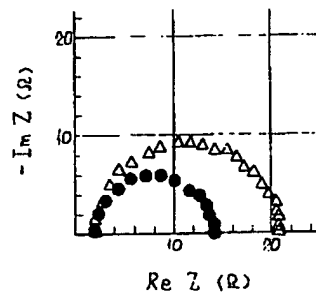
- 1 電極材料
- 2 電極材料
- 3 銅メッシュ
- 4 銅メッシュ

- 5 セバレータ
- 6 電解液
- 7 ケース
- 8 ケース
- 9 ガスケット
- 10 負極
- 11 負極集電体
- 12 セバレータ
- 13 電解液
- 14 正極
- 15 正極集電体
- 16 ケース
- 17 ケース
- 18 ガスケット
- 19 正極
- 20 固体電解質層
- 21 負極
- 22 リード端子
- 23 リード端子
- 24 カーボンペースト
- 25 樹脂封止
- 26 ガラス基板
- 27 透明電極
- 28 酸化タングステン層
- 29 リード端子
- 30 ガラス半田
- 31 ガラスケース
- 32 対極
- 33 反射板
- 34 電解質
- 35 紫外線硬化樹脂封止
- 36 電気化学表示素子
- 37 定電圧電源
- 38 He-Neレーザー
- 39 光ダイオード
- 40 信号増幅器
- 41 波形記憶装置
- 42 非分極性電極
- 43 集電体
- 44 セバレータ
- 45 電解液
- 46 分極性電極
- 47 集電体
- 48 ケース
- 49 ケース
- 50 ガスケット

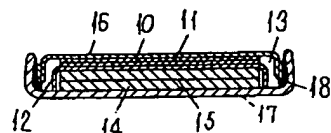
【図1】



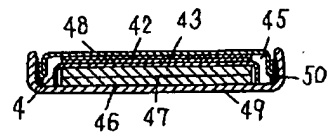
【図2】



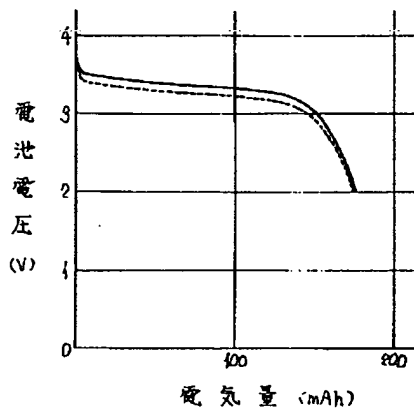
【図3】



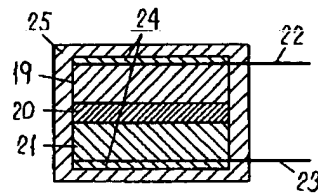
【図10】



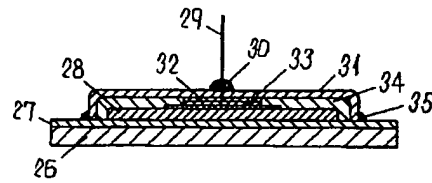
【図4】



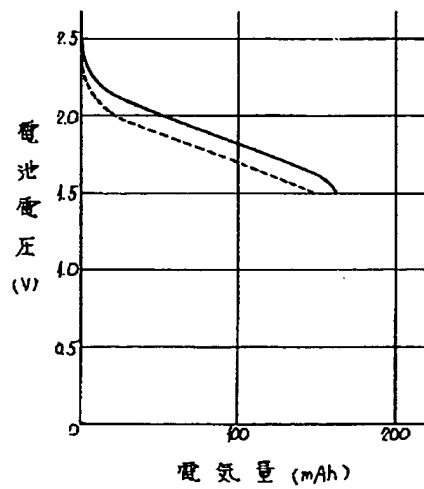
【図5】



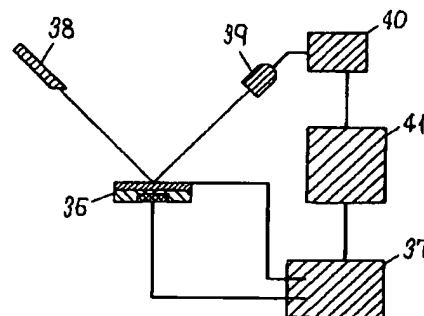
【図7】



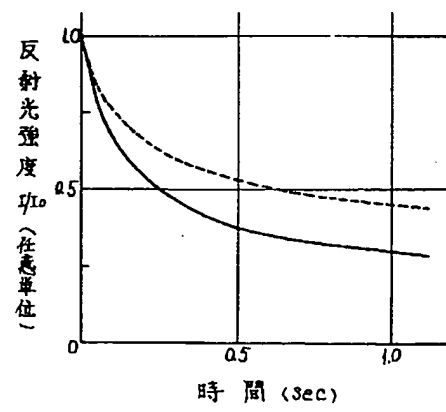
【図6】



【図8】



【図9】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第7部門第1区分
【発行日】平成11年(1999)10月29日

【公開番号】特開平7-320720
【公開日】平成7年(1995)12月8日
【年通号数】公開特許公報7-3208
【出願番号】特願平6-109627
【国際特許分類第6版】

H01M 4/02
10/40

【F1】

H01M 4/02 B
10/40 Z

【手続補正書】
【提出日】平成10年12月16日
【手続補正1】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0085
【補正方法】変更
【補正内容】

【0085】以上のことより、本実施例による負極材料を用いたリチウム二次電池は、大電流での作動が可能であり、電極界面のインピーダンスを減じ、大電流での作動が可能となることがわかった。

【手続補正2】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0090
【補正方法】変更
【補正内容】

【0090】以上のことより、本実施例による負極材料を用いたリチウム二次電池は、電極界面のインピーダンスを減じ、大電流での作動が可能となることがわかった。

【手続補正3】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0095
【補正方法】変更

【補正内容】
【0095】以上のことより、本実施例による負極材料を用いたリチウム二次電池は、電極界面のインピーダンスを減じ、大電流での作動が可能となることがわかった。

【手続補正4】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0101
【補正方法】変更
【補正内容】

【0101】このことより、本実施例による負極材料を用いたリチウム二次電池は、電極界面のインピーダンスを減少し、大電流での作動が可能となることがわかった。

【手続補正5】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0111
【補正方法】変更
【補正内容】

【0111】以上のことより、本実施例による負極材料を用いたリチウム二次電池は、電極界面のインピーダンスを減じ、大電流での作動が可能となることがわかった。